

# ESTUDIO DE COMPUESTOS AMORFOS DE Si-N COMBINANDO MEDICIONES OPTICAS, DE XPS Y DE EELS PARTE II: FOTOEMISION DE NIVELES INTERNOS

M.M. Guraya, H. Acolani \* y G. Zampieri

Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, 8400 Bariloche,  
Rio Negro, Argentina

J.H. Dias da Silva, J.I. Cisneros, M. Cantao y F. C. Marques

Departamento de Física Aplicada, IFWG, UNICAMP, C.P. 6165, CEP 13081 Campinas, S. P. Brasil

Presentamos los resultados de mediciones de fotoemisión de compuestos amorfos hidrogenados no estequiométricos de Si - N con distintos contenidos de N.

Analizamos forma y corrimiento de los picos de fotoemisión correspondientes a los niveles internos N - 1s y Si - 2p. En base a este último discutimos la homogeneidad de las muestras y la transferencia de carga por ligadura Si - N.

Este trabajo completa el estudio de una serie de láminas de  $a - SiN_x \cdot H$ , con  $0 \leq x < 1.5$ , combinando resultados de mediciones ópticas, de EELS y de XPS. En la parte I<sup>1</sup>, presentamos y discutimos los resultados obtenidos de los datos ópticos y de EELS. En esta Parte II analizamos forma y corrimiento de los picos de fotoemisión de los niveles N - 1s y Si - 2p en función de x. Esto nos brinda información complementaria y/o confirmatoria a lo obtenido en la discusión de densidades de átomos y ligaduras (Parte I).

En la Tabla 1 figuran las características de los picos de fotoemisión N - 1s y Si - 2p y los x correspondientes a todas las muestras estudiadas. Los valores de  $x = [N]/[Si]$  fueron calculados con los cocientes de las intensidades de los picos de fotoemisión N - 1s y Si - 2p. El método fue calibrado midiendo dicho cociente en  $\alpha - Si_3N_4$ .

A fin de caracterizar las formas de línea usamos dos parámetros: el ancho a altura mitad (W) y un factor de asimetría, A, definido como sigue

$$A = 100 \cdot \frac{\Delta H - \Delta L}{\Delta H + \Delta L} \quad (1)$$

donde  $\Delta H$  ( $\Delta L$ ) es el semiancho a altura mitad hacia el lado de mayores (menores) energías de unión.

Tabla 1. Resultados de las mediciones de XPS

Muestra	x	Si-2p			N-1s		
		BE eV	W eV	A %	BE eV	W eV	A %
I - 04	0.	99.2	1.85	+4.3	-	-	-
I - 03	0.36	99.6	2.80	+9.8	397.2	1.95	+1.5
I - 08	0.49	100.2	3.00	+2.7	397.5	2.00	0.
I - 05	0.87	101.3	3.00	-13.9	397.5	2.15	+1.4
I - 11	1.11	101.4	2.45	-3.2	397.6	2.15	+1.2
I - 02	1.35	101.9	2.40	-1.7	398.0	2.15	+1.2

Para evitar corrimientos por efecto de carga de la superficie durante el experimento, hemos referido todas las energías de unión (BE) al nivel Ar - 2p<sub>3/2</sub>, al que asignamos arbitrariamente el valor BE = 242 eV. Los átomos de Ar fueron implantados durante el proceso de preparación y/o de limpieza de las muestras.

En la fig. 1 mostramos espectros de los niveles Si - 2p y N - 1s representativos de todas las muestras. Se observa que el pico del Si - 2p se corre hacia mayores energías de unión a medida que aumenta x. Además el pico se ensancha y presenta asimetría hacia el lado de mayores energías, luego hacia el lado de menores energías y finalmente se angosta y se vuelve más asimétrico. El pico correspondiente a N - 1s prácticamente no cambia. Se observa sólo un pequeño ensanchamiento y un corrimiento hacia mayores energías de unión.

La forma de la línea del Si - 2p nos permite analizar la posibilidad de segregación de las láminas amorfas en silicio puro y nitruro de silicio estequiométrico. Construimos un espectro para simular el caso de segregación, para  $x = 0.87$ , sumando en las proporciones adecuadas espectros de Si - 2p corres-

\* Becario del CONICET

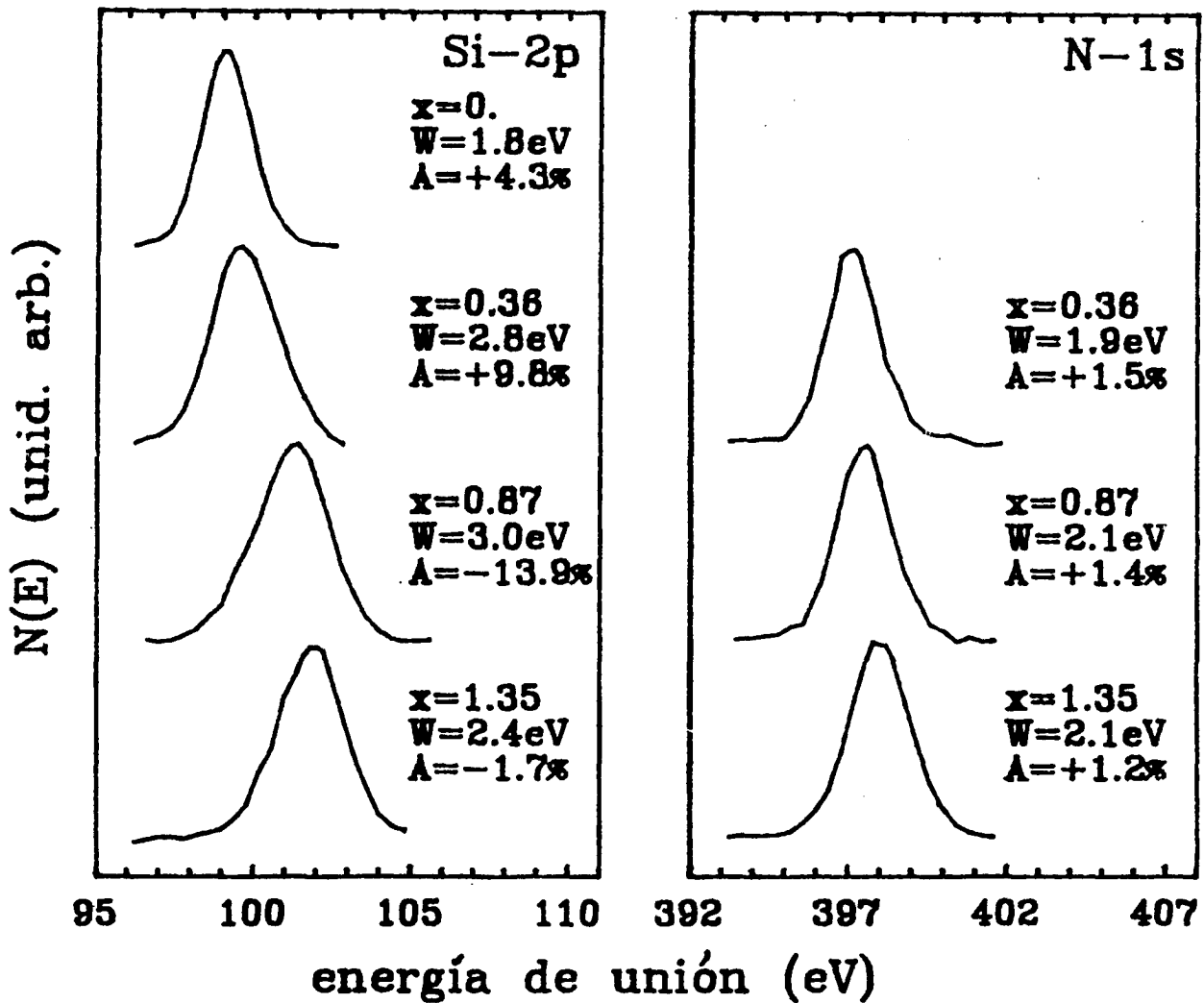


Figura 1: Espectros de fotoemisión de los niveles interenos Si - 2p y N - 1s para distintos contenidos de N.

pendientes a a -Si : H y a la muestra más nitrogenada (a - SiN<sub>1.95</sub> : H). En la fig. 2 comparamos este espectro con el espectro realmente medido para x = 0.87; observamos que el primero (que simula segregación), es muy diferente del espectro obtenido experimentalmente. Al no encontrar en ninguno de nuestros espectros de Si - 2p, picos secundarios u hombros, descartamos la posibilidad de segregación en las muestras.

El corrimiento del pico Si - 2p se debe al reemplazo de ligaduras homopolares Si - Si por ligaduras heteropolares Si - N. Cada ligadura Si - N remueve carga del átomo de Si produciendo un aumento en la energía de unión del nivel Si - 2p. Si la transferencia de carga por ligadura Si - N es independiente del número de N ligados al átomo de Si, entonces la energía media de unión del nivel Si - 2p

será proporcional al número medio de N ligados al átomo de Si:

$$\langle BE(\text{Si} - 2p) \rangle = BE_0 + \Delta E_{\text{Si-N}} n_N(\text{Si}) \quad (2)$$

donde  $BE_0$  es la energía de unión del Si - 2p en a - Si : H,  $\Delta E_{\text{Si-N}}$  es el corrimiento químico por ligadura Si - N y  $n_N(\text{Si})$  es el número medio de N que son vecinos próximos de Si (ver ref. 1). En la fig. 3 graficamos  $\langle BE(\text{Si} - 2p) \rangle$  en función de  $n_N(\text{Si})$ . Suponiendo una relación lineal obtenemos  $\Delta E_{\text{Si-N}} = 0.73 \text{ eV}$ , en excelente acuerdo con los resultados obtenidos por Kärcher et al.<sup>2</sup>, descomponiendo el pico Si - 2p en cinco componentes.

Podemos transformar este valor de corrimiento químico por ligadura Si - N en transferencia de carga usando el factor de escala, 2.2 eV / electrón, ob-

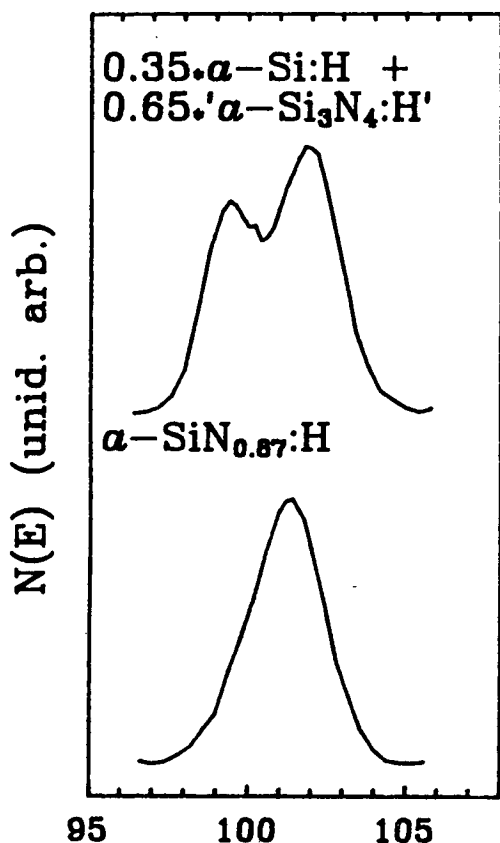


Figura 2: Comparación de un espectro que simula segregación con el espectro realmente medido para  $x = 0.87$ .

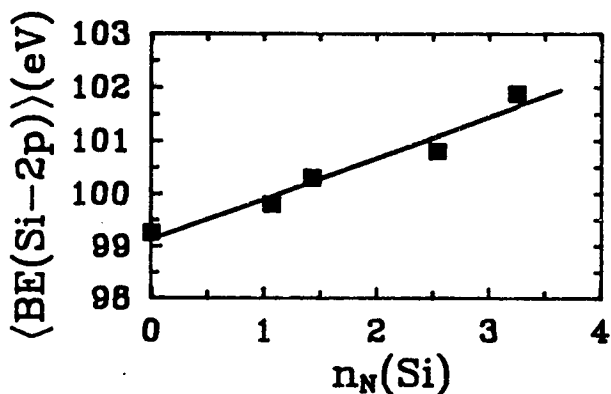


Figura 3: Energía media de unión del nivel Si - 2p en función del número medio de N ligados a Si.

tenido por Grunthaner et al.<sup>3</sup>. De esta manera obtenemos una transferencia de carga de 0.33e por ligadura Si - N.

La forma de línea del pico Si - 2p está determina-

da por la distribución  $f(k)$  de átomos de Si con  $k = 0, 1, 2, 3, \text{ ó } 4$  ligaduras Si - N. Los átomos de Si que están ligados a  $k$  átomos de N contribuyen al espectro en energía  $BE_0 + k \Delta E_{Si,N}$ .

Para bajas concentraciones de N (muestra I - 03), predominan los átomos de Si ligados con 0 ó 1 átomo de N, de acuerdo con el valor de  $n_N(Si) \leq 1$  obtenido en la Parte I; la presencia de átomos de Si con 2, 3 y 4 ligaduras Si - N, produce la asimetría hacia mayores energías de unión. Podemos explicar de manera similar la asimetría negativa observada para contenidos de N altos pero menores que el estequiométrico (muestra I - 05).

En este caso predominan átomos de Si con 3 ó 4 ligaduras Si - N, ya que  $n_N(Si) \approx 3$ ; los átomos de Si con 0, 1 y 2 átomos de N ligados, minoritarios, dan lugar a la cola de baja energía. Para una concentración de N intermedia, cuando  $n_N(Si)$  es más cercano a 2, (muestra I - 08), el pico es más simétrico indicando que la mayoría de átomos de Si están ligados con dos N. La alta probabilidad de encontrar Si con más o menos ligaduras Si - N hace que el pico sea más ancho que en los casos de  $x = 0$  y 1.35. Finalmente, en la muestra más nitrogenada, cada átomo de Si está rodeado de tantos N como puede, por lo que el pico de fotoemisión es más angosto y simétrico.

La posición y forma de línea del pico correspondiente al nivel N - 1s queda también determinada por el tipo y distribución de vecinos próximos de los átomos de N. Para  $x \leq 1$ , la posición del pico es prácticamente constante, lo que está de acuerdo con el valor  $n_{Si}(N) \approx 3$  obtenido en la Parte I<sup>1</sup>, para esas concentraciones. Para la muestra más nitrogenada, donde aparecen H y N como vecinos próximos de N<sup>1</sup>, hay una reducción de la carga negativa sobre los N produciendo un incremento de 0.4 eV en la BE del nivel N - 1s. Asociamos el pequeño ensanchamiento del pico N - 1s con un efecto de segunda esfera de coordinación: al aumentar el número de átomos de N que son segundos vecinos de otros N, se producen pequeños corrimientos no resueltos que dan lugar a un ensanchamiento del pico.

## REFERENCIAS

1. M.M. Guraya, H. Ascolani, G. Zampieri, J.I. Cisneros, J. H. Dias da Silva, M. Cantao y F. C. Marques, Estudio de compuestos amorfos de Si-N combinando mediciones ópticas, de XPS y de EELS. Parte I: Densidades Atómicas y de ligaduras.
2. R. Kärcher, L. Ley y R.L. Jhonson, Phys. Rev. B 30, 1896 (1984)
3. F.J.Grunthaner et al, Pys. Rev. Lett. 43, 1683 (1979)